

PUBLICATION NUMBER : 08026703  
 PUBLICATION DATE : 30-01-96

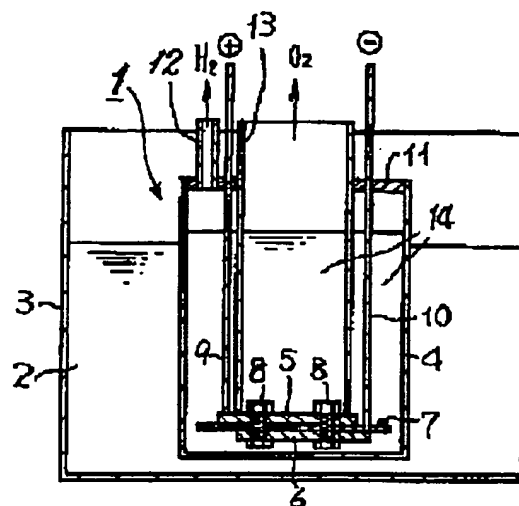
APPLICATION DATE : 08-07-94  
 APPLICATION NUMBER : 06180964

APPLICANT : TOKYO METROPOLIS;

INVENTOR : SHIMAMUNE TAKAYUKI;

INT.CL. : C01B 5/02 B01D 59/40 B01J 47/12

TITLE : METHOD FOR CONCENTRATING  
 DEUTERIUM AND DEVICE THEREFOR



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain deuterium increased in  $^2\text{H}$  and  $^3\text{H}$  concn. by electrolyzing an electrolyte as a water contg. deuterium in an electrolytic cell divided into an anode compartment and cathode compartment with an ion-exchange membrane.

CONSTITUTION: A horizontal discoid anode 5 and a cathode 6 positioned below the anode 5 are fastened on each other with a bolt 8 with an ion-exchange membrane 7 having 0.001-1mm pore diameter and 1-10mm thickness in between in a main body 4 opened at the upper part, an anode feeder 9 and a cathode feeder 10 are connected respectively to the left end of the anode 5 and the right end cathode 6, and the main body 4 and a gaseous oxygen discharge cylinder 13 are filled with an electrolyte 14 as a water contg. deuterium to constitute a deuterium concentrator 1. The concentrator 1 is dipped in a thermostatic bath 3 filled with a cooling water 2 at about a temp. where the water is not freezed, a current is applied between the feeders 9 and 4 to bring about electrolysis, and the gaseous  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  are generated on the lower surface of the anode 5 in contact with the upper surface of the membrane 7. The  $\text{H}_2$  ion is passed through the membrane 7 to the anode 5 surface and reduced to generate gaseous  $\text{H}_2$ .

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-26703

(43)公開日 平成8年(1996)1月30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 5/02

Z

B 0 1 D 59/40

B 0 1 J 47/12

B

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平6-180964

(22)出願日

平成6年(1994)7月8日

(71)出願人 390014579

ベルメレック電極株式会社

神奈川県藤沢市遠藤2023番15

(71)出願人 591043581

東京都

東京都新宿区西新宿2丁目8番1号

(72)発明者 斉藤 正明

神奈川県大和市つきみ野8-14-33

(72)発明者 林 貴信

神奈川県藤沢市石川1406-1 LM藤沢湘  
南台第2、304

(74)代理人 弁理士 森 浩之

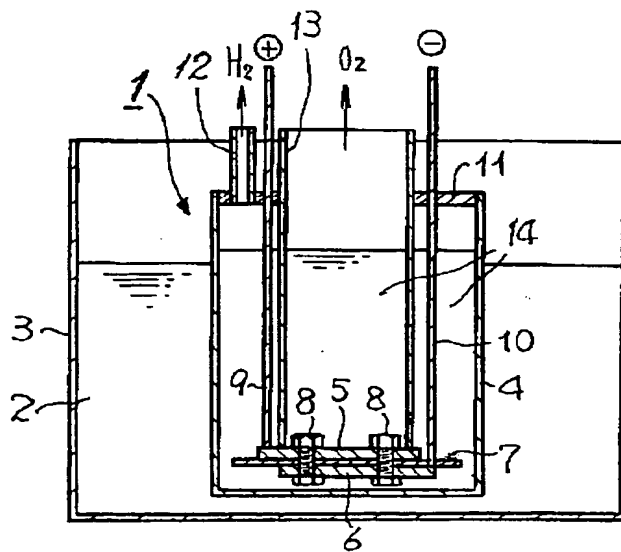
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重水素の濃縮方法及び装置

(57)【要約】

【目的】 従来の電解による重水素濃縮では、発生する水素ガス及び酸素ガスが対極と接触して酸化又は還元されて元の水に戻り、あるいは両ガスが混合して爆発が起こりやすいという問題点があった。本発明はこれらの問題点を解決した重水素濃縮装置及び方法を提供することを目的とする。

【構成】 陽極5及び陰極6をイオン交換膜7に好ましくは密着させた本体4から成る重水素濃縮装置。発生ガスが対極に接触することがなく、かつイオン交換膜のイオン交換基が電解質として機能するため、支持塩の添加が不要になり、該支持塩による電極やイオン交換膜の劣化が防止できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換膜により陽極室と陰極室に区画されかつ重水素を含む水である電解液が充填された電解槽に通電して前記電解液を電解し水素及び酸素を発生させることにより前記重水素を濃縮することを特徴とする重水素の濃縮方法。

【請求項2】 電解液に支持塩が溶解されていない請求項1に記載の重水素の濃縮方法。

【請求項3】 重水素を含む水である陽極液が充填された陽極室、重水素を含む水である陰極液が充填された陰極室、該両極室を区画するイオン交換膜及び両電極への給電体を含んで成る重水素の濃縮装置。

【請求項4】 陽極及び陰極がイオン交換膜に密着している請求項3に記載の重水素の濃縮装置。

【請求項5】 イオン交換膜が水平に位置している請求項3に記載の重水素の濃縮装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、天然水等に存在するジュウテリウム及びトリチウムの重水素を濃縮するために使用する電解濃縮装置に関する。

## 【0002】

【従来技術とその問題点】 原子力発電所の安全性の判断、地殻変動の予測、温泉地下水系の測定等の分野において、天然水中の重水素特にトリチウムの分析が重要になってきている。トリチウム濃度は極低レベルであるため、測定精度の向上のため電解濃縮することが一般的である。従来から重水素の電解濃縮は、電解質を溶解させた試料溶液を作製し、板状の平板を向かい合わせて電解する方法が知られている。電解液中に含まれる水には $H_2O$ の他に $HOD$ や $HOT$ があり、これらは通常の水電解に従って水素と酸素に分解されるが、同位体効果により $H_2O$ の分解が $HOD$ や $HOT$ の分解に対して優先し、電解液中のジュウテリウムやトリチウムの濃度が上昇し濃縮が行われる。この電解に使用する陽極としてはニッケルが、又陰極としては鋼、鉄及びニッケル等が使用され、これらの電極を洗浄し希薄苛性ソーダを支持塩として重水を含む水の溶液に添加して調製した試料水をガラス容器に入れ通電して電解を行う。電流密度を $1 \sim 10 A/dm^2$ 程度とし、発熱による水の蒸発を防止するために液温を $5^\circ C$ 以下に維持しながら、通常液量が10分の1以下になるまで電解を継続して重水素の濃縮を行う。

【0003】 しかしこの従来の重水素濃縮法には次のような問題点がある。

①電解質を重水に溶解して試料水を調製するため、その調製に手間が掛かる。

②電解質等の影響により電極が溶解しやすく、この溶解により電離係数が変動する。これを防止するためには前処理が必要であり、手間が掛かる。

③発生した水素及び酸素がそれぞれ対極に達し、酸化あるいは還元されやすく、電解効率の低下を招きやすい。又前記水素及び酸素は爆鳴気となり爆発しやすい。

## 【0004】

【発明の目的】 本発明は、上述の従来の電解による重水素濃縮の欠点特に電解効率の低下及び爆発の誘発を解消し、安全にかつ効率良く重水素を含む水の電解を行い重水素の濃縮を可能にする方法及び装置を提供することを目的とする。

10 【問題点を解決するための手段】 本発明は、イオン交換膜により陽極室と陰極室に区画されかつ重水素を含む水である電解液が充填された電解槽に通電して前記電解液を電解し水素及び酸素を発生させることにより前記重水素を濃縮することを特徴とする重水素の濃縮方法及び該方法に使用可能な装置である。

【0005】 以下本発明を詳細に説明する。本発明は、 $HOD$ や $HOT$ を含む水( $H_2O$ )を電解し $H_2O$ を選択的に酸素及び水素に変換することにより前記 $HOD$ や $HOT$ を濃縮する。水を電解すると陽極室では水の酸化により酸素ガスが発生しかつ水素イオンが生成する。生成した水素イオンは水分子を同伴しながらイオン交換膜内を通過して陰極に達し、陰極で還元されて水素ガスを発生する。これらの陽極及び陰極反応における電離係数が $^1H$ と、 $D(^2H)$ 及び $T(^3H)$ では大きく異なり、電解条件にもよるが陽極における $^1H$ イオン及び陰極における $^1H$ ガスの発生に殆どの電流が寄与するため、 $^1H_2O$ が電解の継続により減少して結果的に $^2H$ 及び $^3H$ の濃縮が起こる。

30 【0006】 この他にもイオン交換膜を通過する際の同位体間の輸率も若干異なり、 $^2H$ や $^3H$ の濃縮は促進される。しかし実際の反応の際には $^2H$ や $^3H$ が反応により消失し又はガスに同伴する水分として失われる。従って当初の電解液中に存在する重水素が全て濃縮後の濃縮液中に存在する訳ではないが、電解液の濃縮率より失われる重水素の方が遙かに少ないため、効果的な重水素の濃縮を達成できる。本発明では従来の重水素濃縮と異なり、イオン交換膜を使用しているため発生する水素ガスと酸素ガスが混合したり生成したガスが対極と接触してそれぞれ酸化あるいは還元されて元の水に戻る事が殆どなく、効率の良い濃縮を達成できるとともに、爆鳴気が生ずる危険もないため安全性の高い濃縮操作を行うことができる。

50 【0007】 又本発明におけるイオン交換膜に両電極を接触させるとイオン交換膜に含まれるイオン交換基が電解質として機能して水の電解を促進するため、従来のように水の導電率を向上させるための支持塩の添加が不要になり、従って支持塩を溶解した電解液を準備する必要がなくなる。更に支持塩の中には電極やイオン交換膜を劣化させる成分を含むものがあり、従来の重水素濃縮では長期運転の際の電極やイオン交換膜の交換が不可欠で

3

あった。これに対し本発明のイオン交換膜を両電極に接触する態様では、支持塩の添加が不要で実質的に純水電解と同一で電極やイオン交換膜を劣化させる成分が存在しないため、電極等の交換が不要となる。又濃縮された電解液からの支持塩の除去が必要なく、かつ支持塩により劣化した電極等の不純物が電解液中に混入することもなくなるため、簡便に高度に濃縮された重水素が溶解した溶液を得ることができる。

【0008】本発明でイオン交換膜は垂直方向に設置しても水平方向に設置しても良いが、水平方向に設置するとイオン交換膜表面のガス発生量等の電解条件が一定に維持され、従って運転条件が安定し効率が更に向上する。本発明で使用する陽極は導電性及び化学的安定性に優れたチタンやステンレス等の金属やカーボンを使用しこれを気液透過性に優れた微細な貫通孔を有する構造として形成することが望ましい。繊維、粉末焼結体及び金属板を加工して孔を開けたメッシュ、多孔板及び織物状とした市販品を使用しても良い。なお孔径は0.001 ~ 1 mm、厚さは1 ~ 10mm程度が好ましい。

【0009】イオン交換膜としては酸素発生及び水素発生下で安定であるフッ素樹脂系イオン交換膜の使用が望ましい。市販品としてデュポン社製ナフィオン、旭化成株式会社製アシプレックス、旭硝子株式会社製フレミオン等がある。本発明で電解液中に支持塩を添加しない場合には、前記両電極を前記イオン交換膜に密着させる。その際電解液の抵抗が大きいためなるべく高い圧力で両電極をイオン交換膜に十分密着させることが望ましく、そのために必要な圧力は1 ~ 100 kg/cm<sup>2</sup>程度である。触媒物質としてはニッケル、鉄以外にカーボンや貴金属等を用いることが可能である。触媒は電極上に担持しても触媒自体で前記電極を構成しても良く、場合によってはイオン交換膜上に担持しても良い。担持方法としては、PTFE等のフッ素樹脂微粒子と触媒粉末を混練したペースト状物質を電極等に塗布しホットプレス法で固着する方法があり、この他に電気めっきや蒸着により担持しても良い。

【0010】このような各部材を電解槽内に設置して重水素の電解濃縮を行う。電解槽本体は耐食性のあるバイレックスガラス製とすることが望ましく、又濃縮倍率を向上させるため、つまり濃縮後の電解液の量が少ないにならないように、100 ミリリットル ~ 10リットル程度の容量を有することが望ましい。本発明ではイオン交換膜により水素ガスと酸素ガスの混合が防止されるが、両ガスが若干混合されてもさほどの問題は生じない。従ってイオン交換膜以外の陽極室及び陰極室の区画部の密閉はさほど厳格に行う必要はない。

【0011】本発明装置の電源は特に限定されないが、定電圧定電流電源を使用することが望ましく、直流の積算電流計を使用すると電解量や収率を算出するために便利である。運転時の電流密度は1 ~ 100 A/dm<sup>2</sup>と

4

し、かつ電解液の蒸発を防止するため、5℃以下の液温に維持しながら電解を行うことが好ましい。

【0012】次に本発明に係わる重水素濃縮装置の一例を添付図面に基づいて説明するが、該実施例は本発明を限定するものではない。図1は本発明に係わる重水素濃縮装置の一例を示す縦断正面図である。重水素濃縮装置1は、冷却水2が凍結しない程度の液温例えば1℃に維持された恒温槽3に浸されている。前記重水素濃縮装置1は、上部が開口する円筒形又は箱型の本体4内に收容され、かつ前記装置1は水平方向の円板状の陽極5及び該陽極5より下に位置する陰極6をイオン交換膜7を間に挟んで上下方向のボルト8により締着することにより構成されている。前記陽極5の左端及び前記陰極6の右端にはそれぞれ陽極用給電体9及び陰極用給電体10が接続され、両給電体9、10は前記本体4の上部開口に嵌合された蓋体11の孔を通して本体4外に延びている。前記蓋体11の左端近傍の孔には小径円筒形の水素ガス取出口12が設置され、かつ前記膜7の上面には酸素ガス取出用の円筒体13が載置されている。前記本体4内及び前記円筒体13には、重水素を含む試料水14が満たされている。

【0013】前記恒温槽3の冷却水2の温度を約1℃に維持しながら、このような構成から成る濃縮装置1の両給電体9、10間に通電すると、イオン交換膜7の上面に接触する陽極5下面において試料水14の電解が生じ酸素ガス及び水素イオンが発生する。発生した酸素ガスは円筒体13内をそのまま上昇して系外に取り出され、水素イオンはイオン交換膜7を透過して該イオン交換膜7の下面に接触している陰極6面に達する。この陰極6面で水素イオンが還元されて水素ガスが発生し、この水素ガスは前記水素ガス取出口12から系外に取り出される。このような水電解による水素及び酸素ガスの発生は、イオン化しやすい（電離係数の大きい）種ほど進行しやすく、つまり水素の3種類の同位体である<sup>1</sup>H、<sup>2</sup>H及び<sup>3</sup>Hのうちの<sup>1</sup>Hの電解がほぼ選択的に起こって消失し、残りの試料水中の<sup>2</sup>H及び<sup>3</sup>H濃度が高くなり、従って重水素である<sup>2</sup>H及び<sup>3</sup>Hを含む重水の濃縮が行われる。

【0014】本実施例の装置では両電極5、6がイオン交換膜7に接触し、該イオン交換膜のイオン交換基を電解質として利用し、電解反応を進行させられるため、試料水中には支持塩を添加する必要がなく、試料水調製の手間が大きく低減する。しかし本発明は支持塩を添加しない態様に限定されるものではなく、支持塩を添加した試料水を使用しても良い。この場合にはイオン交換膜7の代わりにイオン交換基を有しない隔膜を使用しても良く、又この隔膜又はイオン交換膜を両電極に接触させても良い。

【0015】図2は他の重水素濃縮装置の給電体と電極との接続部の拡大図である。図1ではイオン交換膜と両電極を締着するボルトと両電極への給電体を別個に設けたが、図2では両部材を兼用する単一部材を使用してい

る。イオン交換膜21を挟んでその上下に位置する陽極22及び陰極23に穿設された孔24及び25に陽極用給電体26及び陰極用給電体27のそれぞれの下端部が螺合されて電極の支持及び給電を行うようになっている。図示の例では各給電体が陽極及び陰極の両電極に接触するため、他極との絶縁を行わなければならない。従って両給電体26が接触する前記両孔24、25の内面にはそれぞれ薄い絶縁層28及び29が形成され、かつ前記陽極用給電体26が陰極23と接触する面及び前記陰極用給電体27が陽極22と接触する面にそれぞれ絶縁体30及び31が配置されている。図2の装置では図1の装置より部品点数が少なく、より簡単な構造の装置を提供できる。

#### 【0016】

【実施例】次に本発明の重水素濃縮装置による重水素濃縮に関する実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】イリジウム酸化物粉末（200 メッシュアンダー）を触媒とし、PTFE水懸濁液（三井フロロケミカル社製）及びナフィオン液（アルドリッチ社117）をバインダーとして使用し、これらをナフサを溶媒として混練しペースト状物質を得た。このペーストをチタン繊維焼結基体上に塗布した後、120℃で5分間、80kg/cm<sup>2</sup>の圧力で固着し陽極とした。

【0017】白金粒子（100 メッシュアンダー）を触媒とし、実施例1と同様に、PTFE水懸濁液及びナフィオン液をバインダーとして使用し、これらをナフサを溶媒として混練しペースト状物質を得た。このペーストをチタン繊維焼結基体上に塗布した後、120℃で5分間、80kg/cm<sup>2</sup>の圧力で固着し陰極とした。これらの電極の電極面積は15cm<sup>2</sup>であった。イオン交換膜としてナフィオン117を使用し、該イオン交換膜の両側に前記陽極及び陰極を接触させ、ボルト及びナットを使用して30kg/cm<sup>2</sup>の圧力で締着し圧接させた。

【0018】図1に示した通り、この締着した電極を内径5.5cm、高さ15cmのガラス製本体にセットし、かつ試料水（トリチウム濃度0.5Bq/Kg）280ミリリットルを入れ、更に発生する酸素ガス及び水素ガスを分離するための円筒体を陽極面上に立てた。この円筒体、両電極への給電体及び水素ガス取出口を嵌合した蓋体を前記ガラス製本体にセットして本体内容を密閉し、該本体を恒温槽（1℃）に浸した。

【0019】電流計を使用して電流値を計測しながら、積算電流値が750AHになるまで連続電解を行ったところ、試料水の量が20ミリリットルまで減少した。若干の蒸発量、電極内保持水量を考慮すると、この水の減少量は理論値にほぼ匹敵する値であった。濃縮倍率が14であり、液体シンチレーションカウンタ（パッカード社2250A型）によるトリチウム濃度計測から回収率（10回測定し平均値を求めた）は0.60であることが分かった。この電解操作を同一条件で更に2回繰り返す、それぞれの回

収率を測定したところ0.62及び0.59であり、良好な再現性が得られた。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明方法は、イオン交換膜により陽極室と陰極室に区画されかつ重水素を含む水である電解液が充填された電解槽に通電して前記電解液を電解し水素及び酸素を発生させることにより前記重水素を濃縮することの特徴とする重水素の濃縮方法である。本発明方法によると、<sup>1</sup>H、<sup>2</sup>H及び<sup>3</sup>Hから成る水素同位体を含む水のうち<sup>1</sup>Hの電離係数が他の同位体より大きい<sup>1</sup>Hの水のみがほぼ選択的に電解され水素ガス及び酸素ガスに変換されて消失するため、<sup>2</sup>H及び<sup>3</sup>H濃度が増加し重水素濃縮が達成される。そしてイオン交換膜を使用しているため、発生した水素ガス及び酸素ガスが対極に達して酸化又は還元により元の水に戻ることが殆どないため濃縮効率を高く維持でき、かつ両ガスの混合による爆鳴気の発生もないため、安全な操作が可能になる。

【0021】本発明方法ではイオン交換膜を電解質として使用すると従来のように支持塩を添加する必要がなくなり、支持塩の電解液への溶解という手間の掛かる操作が不要となる。本発明装置は、重水素を含む水である陽極液が充填された陽極室、重水素を含む水である陰極液が充填された陰極室、該両極室を区画するイオン交換膜及び両電極への給電体を含んで成る重水素の濃縮装置である。本発明装置によると、本発明方法の場合と同様に濃縮効率を高く維持でき、かつ安全な操作が可能になる。

【0022】更に陽極及び陰極をイオン交換膜に密着させると、イオン交換膜のイオン交換基を電解質として使用できるため、支持塩を添加するという手間の掛かる操作が不要となる。更に支持塩の中には電極やイオン交換膜を劣化させる成分を含むものがあり、従来の重水素濃縮では長期運転の際の電極やイオン交換膜の交換が不可欠であったが、イオン交換膜を両電極に接触する状態では、支持塩の添加が不要となり電極やイオン交換膜を劣化させる成分が存在しないため、電極等の交換が不要となる。又濃縮された電解液からの支持塩の除去が必要なく、かつ支持塩により劣化した電極等の不純物が電解液中に混入することもないため、簡便に高度に濃縮された重水素が溶解した溶液を得ることができる。又イオン交換膜を水平方向に向けて設置すると、イオン交換膜全面での電解条件がほぼ等しくなり安定した電解を行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる重水素濃縮装置の一例を示す縦断面図。

【図2】他の重水素濃縮装置の給電体と電極との接続部の拡大図。

#### 【符号の説明】

1・・・重水素濃縮装置 2・・・冷却水 3・・・恒

7

8

温槽 4・・・本体

5・・・陽極 6・・・陰極 7・・・イオン交換膜

8・・・ボルト 9、10・・・給電体 11・・・蓋体

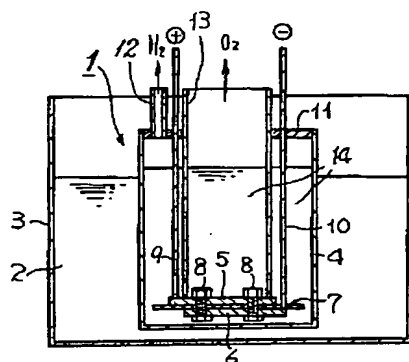
12・・・水素ガス取出口 13・・・円筒体 14・・・試

料水 21・・・イオン交換膜 22・・・陽極 23・・・

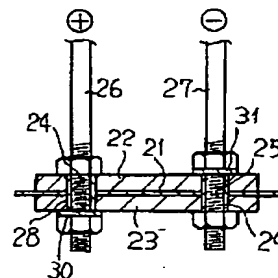
陰極 24、25・・・孔 26・・・陽極用給電体 27・・・

・陰極用給電体 28、29・・・絶縁層 30、31・・・絶縁体

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 錦 善則

神奈川県藤沢市藤沢 1 丁目 1 番の 23

(72)発明者 島宗 孝之

東京都町田市本町田 3006 番地 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**